

STN Karlsruhe

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1976-26426X [15] WPIDS
TITLE: Vulcanisable polysiloxane polyurethane compsns - contg
diorgano-polysiloxane, siloxane modified polyurethane
prepolymer, silicon cpd having three hydrolysable groups.
DERWENT CLASS: A25 A26
PATENT ASSIGNEE(S): (FARB) BAYER AG
COUNTRY COUNT: 12
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG MAIN IPC
BE 833615	A	19760319	(197615)*		
NL 7511101	A	19760323	(197615)		
DE 2445220	A	19760408	(197616)		
SE 7510458	A	19760426	(197620)		<--
NO 7503050	A	19760420	(197621)		
DK 7504225	A	19760524	(197625)		
FI 7502609	A	19760531	(197626)		
FR 2285437	A	19760521	(197627)		
JP 51057755	A	19760520	(197627)		
JP 52085300	A	19770715	(197735)		
GB 1532971	A	19781122	(197847)		
AT 7507200	A	19790515	(197922)		
IT 1047073	B	19800910	(198048)		
JP 57050823	B	19821029	(198247)		

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1974-2445220 19740921
INT. PATENT CLASSIF.: C08G018-83; C08G077-42; C08K003-34; C08L075-00;
C08L083-04; C08L093-08

BASIC ABSTRACT:

BE 833615 A UPAB: 19930901
Moulding compsns. curing in the presence of water to elastomers having a wide range of applications, e.g. as sealing and electrically insulating materials, contain (a) a diorganopolysiloxane of formula (I): (I) (where R is H, alkyl, alkenyl, aryl or haloalkyl; and $n > 3$), (b) a siloxane-modified polyurethane prepolymer of formula (II): (where) R1 is 1-8C alkyl or 8-14C cycloalkyl; R2 is 1-10C alkyl, 4-10C cycloalkyl, or 6-10C aryl, opt. substd. by halogen or cyano; R3 is H, methyl or phenyl; R4 is H, 1-18C alkyl, 4-14C cycloalkyl or 6-14C aryl, opt. substd. by halogen or cyano; Q1 is 4-36C alkylene, 4-14C cycloalkylene, 7-46C aralkylene, 6-14C arylene, or 7-46C alkarylene; X is O, NH or NY; Y is 1-8C alkyl; Q is a divalent group obtained by withdrawing H atoms from a cpd. contg. at least one ester, ether, urethane, urea, carbonate or amide group, and also at least one siloxane group having a mol. wt. of 200-80,000; a is at least 1; and B is 1-8, esp. 2 or 3), and (c) a cpd. contg. Si having at least 3-hydrolysable groups attached to an Si atom. Compsns. are easily prepd. in standard industrial mixers. They can be stored for long periods in the absence of moisture and solvents without undergoing changes in physical properties. They vulcanise in the presence of moisture at ambient temp. to uniform elastomers with good physical properties.

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: A05-G01A; A06-A00A; A11-C02A

=>

This Page Blank (uspto)

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/83

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 G 77/42

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 45 220 A1

11

Offenlegungsschrift 24 45 220

21

Aktenzeichen:

P 24 45 220.8

22

Anmeldetag:

21. 9. 74

43

Offenlegungstag:

8. 4. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Zu Elastomeren härtbare Formmassen auf der Basis von
Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Thom, Karl-Friedrich, Dr.; Sattlegger, Hans, Dr.; 5000 Köln;
Wagner, Kuno, Dr., 5090 Leverkusen

DT 24 45 220 A1

Er-her

509 Leverkusen. Bayerwerk
19. Sept. 1974

Zu Elastomeren härtbare Formmassen auf der Basis von Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Formmassen aus a) Diorganopolysiloxanen mit SiOH-Endgruppen, b) Polyurethan-Präpolymeren oder siloxan-modifizierten Polyurethan-Präpolymeren mit endständigen, über Harnstoff-Brücken

gebundenen $\text{CH}_2\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}\text{OR}'$ -Gruppen und c) einer Siliciumverbindung, die mindestens drei am Si gebundene hydrolysierbare Gruppen trägt.

Unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Formmassen, sogenannte "Einkomponentenmassen" aus Organopolysiloxanen sind an sich bekannt (vgl. z.B. W. Noll, Chemie u. Technologie der Silicone, 1968, S. 341, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße). Obgleich die Vulkanisate die Eigenschaften typischer Organopolysiloxanelastomerer - u.a. Hitze-stabilität und Kälteflexibilität - besitzen, fehlt den gehärteten Produkten für bestimmte Anwendungszwecke entweder die mechanische Festigkeit oder hohe Dehnung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Einkomponentensystem zu finden, das aus wirtschaftlichen und technischen Gründen folgende Bedingungen erfüllen muß:

- a) die Herstellung der Einkomponentenmassen soll ohne hohen apparativen Aufwand und ohne Anwendung hoher Temperaturen erfolgen, d.h. sie soll in handelsüblichen Mischern erfolgen,
- b) das Einkomponentensystem muß eine lösungsmittelfreie fließfähige Masse mit ausreichender Lagerstabilität unter Feuchtigkeitsausschluß darstellen, aber bei Feuchtigkeitseinwirkung die Vulkanisation zu einem einheitlichen Elastomeren gewährleisten.

An Vorschlägen, entsprechende Systeme herzustellen, hat es bis jetzt nicht gefehlt. Doch konnte das Problem in technisch zufriedenstellender Weise noch nicht vollständig gelöst werden.

Im U.S. Patent 3 632 557 wird die Herstellung von Polyurethanen mit endständigen Organosilylharnstoffgruppen beschrieben. Diese Produkte, die durch Addition von γ -Aminopropyltrialkoxysilan an NCO-Präpolymere entstehen, enthalten jedoch keine Polysiloxanblöcke und damit auch nicht die gewünschte Eigenschaftskombination von Polyurethan und Polysiloxan.

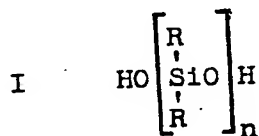
Weiterhin sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 155 258, 2 155 259 und 2 155 260 Poly-Additionsprodukte

2445220

aus α -Aminomethylalkoxysilanen und NCO-Verbindungen bekannt.
 Mit diesem System, das an die Anwesenheit stabilisierender Lösungsmittel gebunden ist, wird der Einbau von Siloxanblöcken durch Kondensation mit silanol-endgestoppten Polysiloxanen ermöglicht. Da bekanntlich aber Lösungsmittel in Einkomponentenmassen im allgemeinen unerwünscht sind - das verdampfende Lösungsmittel führt zu einem Schwund des Einkomponentenkautschuks - ist der Einsatz dieses Systems in Einkomponenten-Siliconkautschukmassen völlig ungeeignet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Formmassen, die durch Abmischen z.B. in handelsüblichen Knetern ohne Lösungsmittel von a) Diorganopolysiloxanen mit Silanol-Endgruppen mit b) Polyurethan-Präpolymeren oder siloxan-modifizierten Polyurethan-Präpolymeren, die über Harnstoffbrücken gebundene $\text{CH}_2\text{Si}(\text{R})_2\text{OR}'$ -Endgruppen tragen und c) einer Siliciumverbindung mit mindestens drei an Si gebundenen hydrolysierbaren Resten hergestellt werden, bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Feuchtigkeit zu einem einheitlichen Elastomeren vulkanisieren. So hergestellte Einkomponentenmassen zeigen bei Lagerung in Abwesenheit von Feuchtigkeit keine wie vorher erwähnten Entmischungserscheinungen.

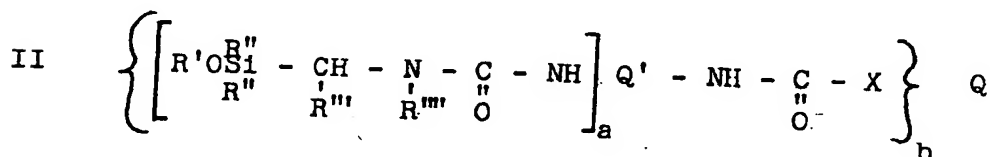
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Einkomponentenmassen auf der Basis von Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie a) Diorganopolysiloxane mit endständigen SiOH-Gruppen der Formel I



wobei R = H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen-alkylrest und
n = > 3 ist,

b) Polyurethan-Präpolymere oder siloxan-modifizierte Polyurethanpräpolymere mit endständigen über Harnstoff-Brücken

gebundenen $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ -Gruppen der Formel II



- wobei R' = C₁ - C₈-Alkyl- oder C₈ - C₁₄-Cycloalkylrest
R'' = ein gegebenenfalls halogen-oder cyan-substituierter C₁ - C₁₀-Alkyl-, C₄ - C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆ - C₁₀-Arylrest
R''' = H, Methyl, Phenyl
R'''' = H, oder gegebenenfalls Halogen oder cyansubstituierter C₁ - C₁₈-Alkyl-, C₄ - C₁₄-Cycloalkyl- oder C₆ - C₁₄-Arylrest
Q' = ein zweiwertiger Alkylrest mit 4 - 36 C-Atomen, ein zweiwertiger C₄ - C₁₄-Cycloalkyl-, C₇ - C₄₆-Arylalkyl-, C₆ - C₁₄-Aryl- oder C₇ - C₄₆-Alkylarylrest
X = O, NH oder N-Y (Y = C₁ - C₈-Alkyl)
Q = ein zweiwertiger, durch Entzug von H-Atomen abgeleiteter Rest einer Ester-, Äther-, Urethan-, Harnstoff-, Carbonat-, Amid- und zusätzlich Siloxangruppen aufweisenden Verbindung vom Molekulargewicht 200 - 80.000
a = 1 und > 1
b = 1 bis 8, bevorzugt 2 und 3

und c) einer Siliciumverbindung, die mindestens drei am Si-Atom gebundene hydrolysierbare Gruppen trägt, enthalten.

Bevorzugte Reste sind für

- R der Methyl-, Vinyl-, Phenyl- und Chlormethylrest, für
- R' der Methyl-, Äthyl- und Cyclohexylrest, für
- R'' der Methyl- und Phenylrest, für
- R''' der Isobutyl-, der Cyclohexyl- und der Phenylrest.

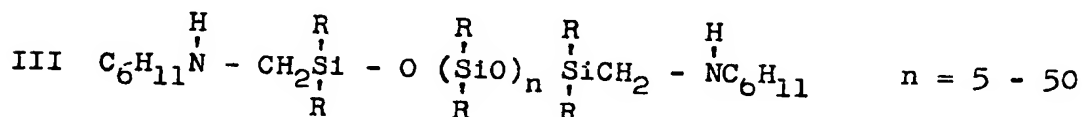
Als Diorganopolysiloxane können im Rahmen der vorliegenden Erfindung die gleichen verwendet werden, die bekannterweise als Basis-Diorganopolysiloxane zur Herstellung von bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtbaren Massen auf Grundlage von Diorganopolysiloxanen, Vernetzern und Kondensationskatalysatoren eingesetzt werden. Die Viskosität der Polysiloxane liegt zweckmäßig zwischen 100 und 500.000 cP/25°C.

Polyurethanpräpolymere oder siloxan-modifizierte Polyurethanpräpolymere der Formel II werden durch Addition

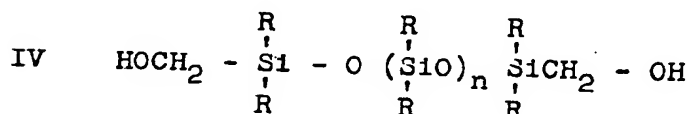
- a) von NCO-Präpolymeren, oder
- b) von siloxan-modifizierten NCO-Präpolymeren mit α -Amino-alkyldimethyl-monoäthoxysilan hergestellt.

Die NCO-Präpolymeren werden durch Reaktion von Diisocyanaten mit hydroxyfunktionellen Polyäthern oder Polyestern hergestellt, wobei die Umsetzung in an sich bekannter Weise - gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren - stattfindet (Polyurethanes: Chemistry and Technology, Saunders and Frisch, Intersc. Publishers, New York 1963 (Part I) and 1964 (Part II)).

Die Herstellung von siloxan-modifizierten NCO-Präpolymeren erfolgt derart, a) daß NCO-Präpolymere mit einem α -Aminoalkyl-endgestoppten Polysiloxan



und/oder einem Hydroxyalkylpolysiloxan



wobei R = H, ein Alkyl-, bevorzugt Methyl-, Alkenyl-, bevorzugt Vinyl-, Aryl-, bevorzugt Phenyl- oder Halogenalkyl-, bevorzugt Chlormethylrest ist, und
n = 0 - 20,

unter Erhalt der NCO-Endgruppe umgesetzt werden,

b) daß die Umsetzung des α,ω -Dihydroxypolyäthers mit dem Diisocyanat in Gegenwart des Aminoalkylpolysiloxan und/oder Hydroxyalkylpolysiloxan erfolgt.

Die Herstellung der Verbindungen II erfolgt in der Weise, daß man das α -Aminoalkyldimethyl-monoalkoxysilan mit dem Isocyanat-Präpolymer bei einer Temperatur zwischen -20°C und 150°C - gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels - umsetzt. Die Mengenverhältnisse zwischen der Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung und dem Aminoalkylsilanderivat bemißt man so, daß äquivalente Mengen eingesetzt werden, d.h., daß eine Isocyanatgruppe mit einer Aminogruppe zur Reaktion kommt. Diese erhaltenen Additionsprodukte, die an den Kettenenden über eine Harnstoff-Brücke

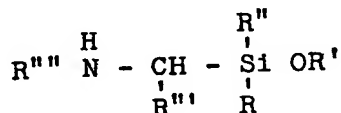
2445220

7

gebunden hydrolysierbare SiOR-Gruppen tragen, stellen niedrig bis hochviskose Flüssigkeiten oder Wachse dar mit Viskositäten von 500 - 500.000 cP/25°, vorzugsweise 5.000 - 100.000 cP.

α-Aminoalkylsilanderivate können entsprechend der Lehre der deutschen Offenlegungsschriften 1 812 504 und 1 812 562 hergestellt werden.

Bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel



z.B. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$, das aus der Umsetzung aus Cyclohexylamin mit Dimethylchlormethyl-äthoxysilan resultiert.

Als Beispiele für Diisocyanate der allgemeinen Formel

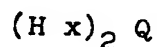


kommen die an sich bekannten aliphatischen cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Isocyanate in Betracht, beispielsweise 1.6-Hexamethyldiisocyanat, 2.4- und 2.6-Toluyldiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat, 1-Isocyanato-3.3.5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan.

Selbstverständlich ist es auch möglich, beliebige Mischungen der obengenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Diisocyanate, z.B. das 2.4- und 2.6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.

Als Beispiele der Verbindungen



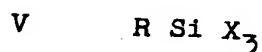
kommen beliebige OH-, NH_2 -, NHR-, sowie Äther-, Ester-, Urethan-, Harnstoff-, Carbonat-, Amid-Gruppen aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 200 bis 80.000 infrage.

Zusätzlich können die NCO-Präpolymeren Siloxansegmente enthalten, die über Urethan- und/oder Harnstoff-Brücken an den Polyäther oder Polyester gebunden sind.

Bevorzugte Verbindungen sind Additionsprodukte von Diisocyanaten mit zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäthern auf Basis Propylenoxid oder Äthylenoxid oder Mischblöcken der beiden, oder Polyestern, die durch Umsetzung von Adipinsäure mit Hexandiol-1.6 hergestellt werden.

Die Herstellung des NCO-Präpolymers erfolgt mit Vorteil so, daß die Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen mit den Diisocyanaten bei einem NCO/H-Verhältnis von 2.0 - 1.01 umgesetzt werden.

Als Vernetzungsmittel können im Rahmen der vorliegenden Erfindung die gleichen verwendet werden, die herkömmlicherweise zur Herstellung von bei Raumtemperatur vernetzenden Systemen eingesetzt werden. Bevorzugt als Vernetzungsmittel sind vor allem wegen der leichteren Zugänglichkeit Siliciumverbindungen der Formel V



X = hydrolysierbarer Rest

Le A 16 019

mit mindestens drei über Sauerstoff gebundenen hydrolysierbaren Resten wie Alkoxy, Oximato oder über Stickstoff gebundenen KW-Resten wie Alkyl, Cycloalkyl oder Säureresten wie Acetoxy- oder Säureamidresten und gegebenenfalls Gemischen der vorgenannten Verbindungen. Die Vernetzungsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 1.0 bis 15 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Massen verwendet.

Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Methyl-tris-butanonoximsilan, Methyl-tris-cyclohexylaminsilan, Methyl-monoäthoxy-bis-benzamidossilan, Methyltriacetoxysilan, Äthyltriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Einkomponentenmassen auf der Basis von Polyurethan-Mischpolymeren erfolgt unter Feuchtigkeitsausschluß in Abwesenheit von Lösungsmitteln durch Mischen der silanolendgestoppten Polydiorganosiloxane I mit den Verbindungen II in einem handelsüblichen Mischer, bevorzugt bei Raumtemperatur und anschließender Zugabe eines Vernetzers mit mindestens 3 am Si gebundenen hydrolysierbaren Resten.

Das Mengenverhältnis des Diorganopolysiloxans I zum Polyurethan-Präpolymer II ist nicht kritisch und kann überraschenderweise in weiten Grenzen variiert werden, was normalerweise nicht zu erwarten war. Diese Einkomponentenmassen zeigen Viskositäten von 10.000 - 1.000.000 cP/25°C und lassen sich ohne Schwierigkeiten mit Weichmachern, Füllstoffen und Katalysatoren zu Formmassen verarbeiten, die in Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Elastomeren aushärten.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind bei Abwesenheit von Feuchtigkeit stabil. Demzufolge können sie für längere Zeit gelagert werden, ohne daß dabei nachteilige Wirkungen eintreten. Während dieser Lagerung tritt keine

bemerkenswerte Änderung der physikalischen Eigenschaften in den Zusammensetzungen auf. Dies ist vom kommerziellen Standpunkt von besonderer Bedeutung, da es sicherstellt, daß nach der Herstellung einer Zusammensetzung mit einer bestimmten Konsistenz und Härtingszeit sich diese beim Lagern nicht wesentlich ändert. Die Lagerungsstabilität ist eine der Eigenschaften, welche die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als bei Raumtemperatur vulkanisierende Einkomponenten-Zusammensetzungen besonders wertvoll machen.

Als Weichmacher werden flüssige, inerte Organopolysiloxane, z.B. mit Trimethylsiloxygruppen endgestoppte Dimethylpolysiloxane, verwendet: in Mengen von 5 - 70 Gew.-%, bezogen auf das Basis-Diorganosiloxan mit SiOH-Endgruppen.

Als Füllstoffe dienen solche, die bekannterweise zur Herstellung von Einkomponentenmassen auf Siloxanbasis zur Anwendung kommen: Pyrogen in der Gasphase erzeugtes SiO_2 , gefälltes SiO_2 mit großer Oberfläche, silazanbehandeltes SiO_2 , Kreide, u.s.w.. Falls erwünscht, können Metalloxide wie TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO eingesetzt werden.

Als Kondensationskatalysatoren dienen bekannterweise Amine oder organische Zinnsalze, wie Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinnsalze von aliphatischen Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Einkomponentenmassen sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerstabil und lassen sich für eine Reihe bekannter Zwecke verwenden, z.B. als Dichtungsmassen, Isoliermaterialien für elektrische Vorrichtungen und zur Herstellung gummielastischer Gegenstände.

Anhand der nachfolgenden Beispiele soll das erfindungsgemäße Verfahren noch näher erläutert werden:

Beispiel 1 - 4:

1.145 g (0,562 Mol) eines Polyäthers auf Propylenoxidbasis der OH-Zahl 54,8 werden eine Stunde bei 120°C im Ölpumpenvakuum entwässert und anschließend bei 100°C mit 196 g (1,124 Mol) eines Isomerengemisches von 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat und 0,02 g Dibutylzinn-dilaurat zu einem α,ω -Diisocyanatopräpolymer umgesetzt. Man kühlt auf 30°C ab und gibt innerhalb einer Stunde 242 g (1,124 Mol) Cyclohexylaminomethyldimethylmonoäthoxysilan hinzu, wobei sich die Mischung auf 40°C erwärmt. Nach weiteren 2 Stunden Rühren lassen sich keine freien NCO-Gruppen mittels IR nachweisen. Das Produkt hat eine Viskosität von 11.540 cP/25°C.

Mit dem erhaltenen Produkt, das an den Kettenenden je eine über Harnstoffgruppen gebundene hydrolysierbare SiOC_2H_5 -Gruppe enthält, werden in handelsüblichen Geräten Mischungen hergestellt, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind:

Gegenüber dem Vergleichsbeispiel, das nur aus Polysiloxanen besteht, zeigen die Vulkanisate aus den Mischungen 1 - 4 mit steigendem Ersatz des Diorganopolysiloxans höhere Zugfestigkeiten.

Tabelle:

Beispiele	1	2	3	4	Vergleichs- beispiel
Mischung (Gew.-Teile)	63	55	41	31	
Diorganopolysiloxan mit SiOH-Endgruppen 45.000 cP	20	28	20	30	59
Polydimethylsiloxan (1.000 cP)	-	-	24	24	22
Methyl-tris-butanonoxim- silan	7	7	5	5	6
Aerosil	10	10	10	10	12
Dibutylzinndilaurat	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Mischbarkeit	gut	gut	gut	gut	gut
Hautbildung	4 min.	3 min.	4 min.	5 min.	5 min.
Zugfestigkeit kg/cm ² DIN 53 504	49	47	28	28	18
Dehnung % DIN 53 504	350	310	370	390	400
Shore-A DIN 53 505	48	48	28	25	30
Elastizität DIN 53 512	28	30	28	31	40
Modul 100 % DIN 53 504	18	16	8,2	7,2	6

Le A 16 019

- 12 -

609815/1060

Die weiteren Beispiele zeigen (bei gleicher Mischungsrezeptur 4), daß durch Variation des Polyurethan-Präpolymeren oder siloxan-modifizierten Polyurethan-Präpolymeren mit SiOR-Endgruppen höhere Dehnungswerte gegenüber dem Vergleichsbeispiel erhalten werden.

Beispiel 5:

760 g (0,45 Mol) eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglycol) mit der OH-Zahl 66,5 werden mit 113 g (0,65 Mol) Toluylendiisocyanat zu einem NCO-Präpolymer umgesetzt. Addition von 46 g (0,214 Mol) Cyclohexylaminomethyl-dimethylmonoäthoxysilan und anschließende Umsetzung mit 110 g (0,2 Mol) eines α,ω -Dihydroxypolysiloxans liefert ein farbloses Produkt mit einer Viskosität von 31.000 cP/25°C. Die Abmischung erfolgt nach der Mischungsrezeptur aus Beispiel 4. Das Vulkanisat zeigt folgende Eigenschaften nach DIN:

Zugfestigkeit kg/cm ²	9
Modul kp/cm ²	2,1
Dehnung %	820
Shore <u>A</u>	14

Beispiel 6:

918 g (0,45 Mol) des in Beispiel 1 verwendeten Polyäthers werden mit 113 g (0,65 Mol) eines Isomerengemisches des Toluylendiisocyanats zu einem Präpolymer umgesetzt. Nach anschließender Umsetzung mit 46 g (0,214 Mol) Cyclohexylaminomethyl-dimethylmonoäthoxy-silan werden 110 g (0,2 Mol)

eines kurzen silanolendgestoppten Polysiloxans eingemischt.
Das Produkt hat eine Viskosität von 18.100 cP/25°C.

31 Teile dieser Verbindung, 30 Teile eines Diorganopolysiloxans mit SiOH-Endgruppen (Viskosität 45.000 cP/25°C) werden mit 24 Teilen eines Trimethylsiloxy-endgestoppten Polysiloxans 1.000 cP, 5 Teilen Butanonoxim-Vernetzer, 10 Teilen Aerosil und 0,05 Teilen Dibutylzinndilaurat bei Raumtemperatur im Kneter vermischt. Die Mischung erweist sich in Abwesenheit von Feuchtigkeit als lagerstabil.

An der Luft härtet diese Mischung zu einem Elastomeren mit folgenden Eigenschaften aus:

Hautbildungszeit	11 Min.
Zugfestigkeit kg/cm ²	10
Modul 100 %	1,6
Dehnung	790
Shore-A	11

Beispiel 7:

Ersetzt man in Beispiel 6 das Isomerengemisch des Toluylen-diisocyanats durch Hexamethylen-diisocyanat, so erhält man ein Vulkanisat mit folgenden Eigenschaften:

Zugfestigkeit kg/cm ²	12
Modul 100 %	2,2
Dehnung %	750
Shore-A	12

Beispiel 8:

Ersetzt man in Beispiel 7 Hexamethylen-diisocyanat durch Isophorondiisocyanat so erhält man:

Le A 16 019

- 14 -

609815/1060

2445220

15

Zugfestigkeit kg/cm^2	11
Modul 100 %	1,9
Dehnung %	810
Shore-A	15

Beispiel 9:

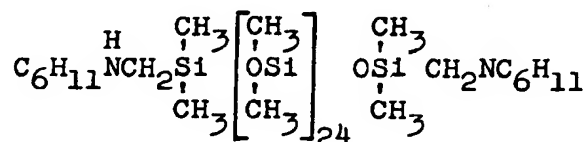
900 g (0,441 Mol) eines α,ω -Dihydroxypolyäthers auf Propylenoxidbasis (OH-Zahl 54,8) werden nach der Entwässerung bei 120°C mit 92 g (0,528 Mol) eines Isomerengemisches aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und 0,02 g Dibutylzinndilaurat versetzt. Das gewonnene NCO-Präpolymer wird bei Raumtemperatur mit 18,75 g (0,087 Mol) Cyclohexylamino-methyl-dimethylmonoäthoxysilan umgesetzt. Das erhaltene farblose Produkt hat eine Viskosität von 55.000 cP/ 25°C .

31 Gewichtsteile dieser Verbindung werden unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Knetter mit 30 Gew.-Teilen eines silanol-endgestoppten Polydimethylsiloxans (Viskosität 45.000 cP), 24 Gew.-Teilen eines trimethylsiloxy-endgestoppten Poly-siloxans, 5 Gew.-Teilen Methyltris-butanonoximsilan, 10 Teilen Aerosil und 0,05 Teilen Dibutylzinndilaurat gemischt. In Abwesenheit von Feuchtigkeit erweist sich diese Mischung als lagerfähig. An der Luft tritt nach 30 Minuten Klebfreiheit ein, und das zu einem Elastomeren ausgehärtete Produkt zeigt folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit kg/cm^2	7
Modul kp/cm^2	2,9
Dehnung %	600
Shore-A	14

Beispiel 10:

612 g (0,3 Mol) des in Beispiel 1 verwendeten Polyäthers werden nach dem Entwässern bei Raumtemperatur mit 324 g (0,15 Mol) eines Cyclohexylaminomethyl-endgestoppten Polysiloxans der Formel

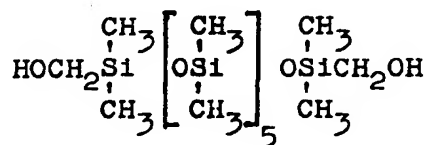


gemischt und anschließend mit 113 g (0,65 Mol) Toluylendiisocyanat und 0,02 g Dibutylzinndilaurat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 50°C gerührt und kurzzeitig (10 Minuten) auf 90°C erwärmt. Darauf werden bei Raumtemperatur 46 g (0,2 Mol) Cyclohexylaminomethyl-dimethylmonoäthoxysilan zugegeben. Das Produkt mit einer Viskosität von 12.000 cP wird nach der Mischungsrezeptur aus Beispiel 4 zu einer Einkomponentenmasse verarbeitet. Das Vulkanisat zeigt folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit kg/cm ²	16
Modul 100 %	3,6
Dehnung %	550
Shore-A	22

Beispiel 11:

Ersetzt man im vorgenannten Beispiel das Aminosiloxan durch ein hydroxymethyl-endgestopptes Polysiloxan der Formel



2445220

17

unter Durchführung der gleichen Reaktionsbedingungen, so erhält man ein Produkt mit folgenden Eigenschaften:

Zugfestigkeit kg/cm^2	13
Modul 100 %	2,4
Dehnung %	750
Shore-A	18

Beispiel 12:

Man stellt ein α,ω -Diisocyanato-präpolymer, wie in Beispiel 1 beschrieben, her und ersetzt das Cyclohexylaminomethyl-dimethyläthoxysilan durch Benzylaminomethyl-dimethyläthoxysilan (Produkt A) und Anilinomethyl-dimethyläthoxysilan (Produkt B).

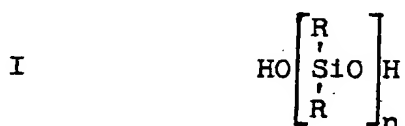
Die Abmischungen erfolgen nach der Mischungsrezeptur aus Beispiel 4. Die Vulkanisate zeigen folgende Eigenschaften:

	Produkt A	Produkt B
Zugfestigkeit kg/cm^2	28	27
Dehnung %	395	390
Shore A	26	27
Elastizität	30	31
Modul 100 %	7,1	7,2

Patentanspruch:

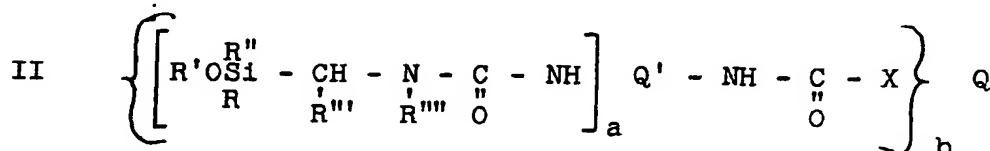
Unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Formmassen auf der Basis von Polysiloxan-Polyurethan-Mischpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie

a) Diorganopolysiloxane mit endständigen SiOH-Gruppen der Formel I



wobei R = H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Halogen-alkylrest und
n = >3 ist,

b) Polyurethan-Präpolymere oder siloxan-modifizierte Polyurethanpräpolymere mit endständigen über Harnstoff-Brücken gebundenen $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{SiOR}' \\ | \\ \text{R} \end{array}$ -Gruppen der Formel II



wobei R' = C₁ - C₈-Alkyl- oder C₈ - C₁₄-Cycloalkylrest
R'' = ein gegebenenfalls halogen- oder cyan-substituierter C₁ - C₁₀-Alkyl-, C₄ - C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆ - C₁₀-Arylrest
R''' = H, Methyl, Phenyl
R'''' = H, oder gegebenenfalls Halogen oder cyansubstituierter C₁ - C₁₈-Alkyl-, C₄ - C₁₄-Cycloalkyl- oder C₆ - C₁₄-Arylrest

2445220

- ¹⁹
 Q' = ein zweiwertiger Alkylrest mit 4 - 36 C-Atomen, ein zweiwertiger C₄ - C₁₄-Cycloalkyl-, C₇-C₄₆-Arylalkyl-, C₆ - C₁₄-Aryl- oder C₇ - C₄₆-Alkylarylrest
 X = O, NH oder N-Y (Y = C₁ - C₈-Alkyl)
 Q = ein zweiwertiger, durch Entzug von H-Atomen abgeleiteter Rest einer Ester-, Äther-, Urethan-, Harnstoff-, Carbonat-, Amid- und zusätzlich Siloxangruppen aufweisenden Verbindung vom Molekulargewicht 200 - 80.000
 a = 1 und >1
 b = 1 bis 8, bevorzugt 2 und 3, und

c) eine Siliciumverbindung, die mindestens drei am Si-Atom gebundene hydrolysierbare Gruppen trägt, enthalten.